

3. Thermische Bewegung

3.2 Boltzmann-Verteilung

• Gleichverteilungssatz: $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ (3.15)

→ $p = \rho \langle v^2 \rangle / 3$ (3.16)

• Zahlen:

(i) Luftteilchen:

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \left[\frac{3 k_B T}{m} \right]^{1/2} \approx 500 \frac{\text{m}}{\text{s}} \dots \text{Überschall}$$

$$\langle v \rangle = 0$$

(ii) $\Delta U = mgh \stackrel{!}{=} \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \xrightarrow{g=10 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}} h = 10 \text{ km} \overset{\text{OO}}{\text{OO}}$
 → hom. Dichte im Raum

Vgl. Staubteilchen  $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \rightarrow m = 1,25 \cdot 10^{-10} \text{ kg}$

$\Delta U = mgh \xrightarrow[h=3\text{m}]{\text{Raumhöhe}} 3,75 \cdot 10^{-9} \text{ J} \gg k_B T_r \rightarrow \text{Staub sinkt zum Boden}$

(iii) menschliches Gehör:

(1) höchste Empfindlichkeit Trimmelfell bei 4000 Hz:

Schall-
welle
mit Δp

$\Delta p = 10^{-5} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \ll p_{\text{atm}} = 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$

$\frac{\Delta p}{p_{\text{atm}}} = 10^{-10}$... hohe Empfindlichkeit $\overset{\text{OOO}}{\text{OO}}$
 effektive Verstärkung nötig
 (Zilien in Hörschnecke)

(2) Wir können keine einzelnen Molekültöpfe!

$\Delta p = \frac{F}{\Delta A}$, ΔA (Trimmelfell) $\approx 1 \text{ cm}^2$ 

$F = \frac{\Delta s}{\Delta t}$

$\Delta s = 2m \sqrt{\langle v^2 \rangle}$

Δt ... Kontakt mit Trimmelfell,
 $\Delta s \approx 1 \text{ nm}$, mittlere Geschw. $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$

→ $\Delta t = 2 \times \frac{\Delta s}{\sqrt{\langle v^2 \rangle}}$

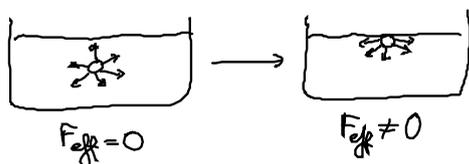
→ $\Delta p = 5 \cdot 10^{-15} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \ll 10^{-5} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$... Glück!!!

3.3 Aktivierungsbarrieren

Motivation

(1) Erhitze $H_2O \rightarrow \langle v^2 \rangle \uparrow$, keine selbstgärtige Verdampfung beim Siedepunkt

Warum? Energiebarriere E_b :



$$E_b = \gamma \Delta A$$

$\Delta A = \pi a^2$
 $a = 0,135 \text{ nm}$
 Oberflächenspannung $H_2O/Luft$
 $0,072 \frac{J}{m^2}$

$$\rightarrow E_b = 4,1 \text{ pN nm} \approx \frac{1}{2} k_B T_r$$

ist wichtig

besser: Nukleationskeime

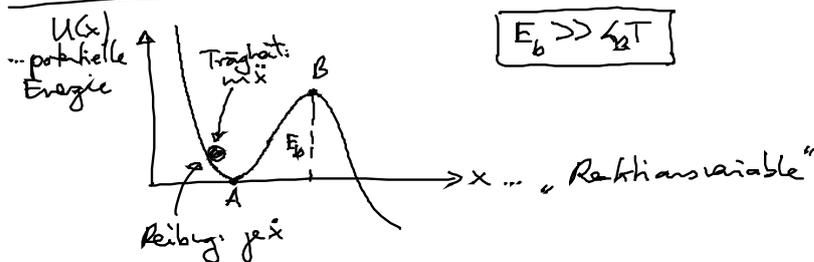
(2) $P(E > E_b)$? 2D ideales Gas:

$$P(E > E_b) = \frac{\int_{E_b}^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v dv \frac{d^2p}{2\pi} \frac{1}{m} \frac{dE}{2\pi}}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v dv \frac{d^2p}{2\pi} \frac{1}{m} \frac{dE}{2\pi}} = -e^{-\frac{E}{k_B T}} \Big|_{E_b}^{\infty}$$

$$\rightarrow P(E > E_b) = e^{-\frac{E_b}{k_B T}} \quad (3.17)$$

... Arrhenius Faktor bei Prozess mit E_b

Kramers-Rate: [Physica Z, 284 (1940)]



$$E_b \gg \frac{1}{2} k_B T$$

Ausbruchrate ν ? $[\frac{1}{s}]$ (\leftrightarrow Fokker-Planck-Gl.)
 Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

harmonische Näherung: A: $U(x) = \frac{1}{2} (m\omega^2) (x - x_A)^2$
 Oszillationsfrequenz

$$B: U(x) = -\frac{1}{2} (m\omega^2) (x - x_B)^2 + E_b$$

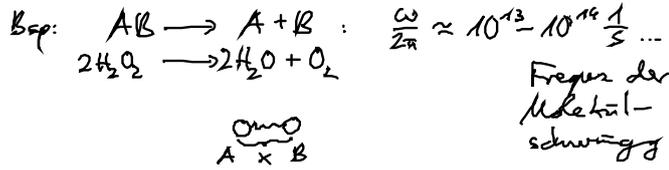
Grenzfälle: (1) $\gamma \ll m\omega, m\omega'$

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} e^{-\frac{E_b}{k_B T}} \quad (3.18)$$

Kate der Ausbruchs- versuche = Anlauffrequenz

... Arrhenius-Raten-Gesetz

Anwendung: einfache chem. Reaktion



Zahlen: $\frac{\omega}{2\pi} = 10^{14} \frac{1}{s}$

$\frac{E_0}{k_B T}$	10	30	60
$\nu [\frac{1}{s}]$	$4 \cdot 10^5$	1	$\frac{1}{30\,000 \text{ Jahr}}$

(2) $\nu \Rightarrow m\omega, m\omega'$: überdämpfte Bewegung

$$\nu = \frac{m}{2\pi} \frac{\omega\omega'}{\gamma} e^{-E_0/k_B T} \quad (3.19)$$

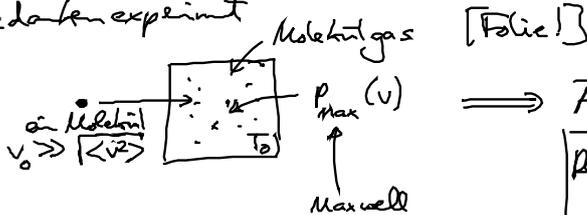
... Kramers-Rategleichung

Anwendg: Brownsches Teilchen im Potential



3.4 Molekularer Ursprung von Reibung

• Gedankenexperiment



\Rightarrow Äquilibrierung zu $P_{\max}(v)$ bei $T > T_0$

Reibung \equiv Umwandlung von mechanischer Energie zu thermischer Energie

3.5 Eine historische Lektion zur Vererbung \rightarrow Übungen

- Erkenntnis: Chromosomen \leftrightarrow Einzelmoleküle: DNS
 \hookrightarrow chem. Bindungen: therm. stabil
 $E_{\text{Bindg}}(\text{C}-\text{C}) = 140 \text{ k}_T \text{r} !!!$

4. Zufallswege, Reibung und Diffusion

- Zufallswege als Paradigma für dissipative Prozesse:

Ordnung \longrightarrow Unordnung
 mech. Energie \longrightarrow therm. Energie

(i) Nanowelt: Diffusion \leftrightarrow Materialtransport (4.3)

(ii) Diffusion: \rightarrow Permeabilität & elektr. Potential von Doppelschicht-Membran
 \rightarrow Zellbiologie (4.4)

(iii) Zufallswege \rightarrow Konformationen von biolog. Makromolekülen (4.2)

- Biolog. Frage: Zufällige Bewegung in der Nanowelt der Zelle! Vorhersagen?
 Physikal. Idee: Mittelwerte von Zufallsereignissen sind vorhersagbar

4.1 Brownsche Bewegung \leftrightarrow Diffusion

- Zugang zu molekul. Größen! $[Nk_B T = PV]$
- Brownsche Bewegung: 1828 Botaniker R. Brown: Samen körner in H_2O
 \leftrightarrow irregulärer Tanz
- bis 1860: durch Stöße mit H_2O -Moleküle!

Problem: (i) Schrittlängen \rightarrow Molekülgröße
 (ii) ca. 10^{12} Stöße/s! Wann sichtbar

Einstein: Sichtbar sind seltene, lange Schritte!
 \rightarrow Zufallswege auf allen Längenskalen

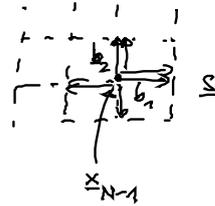
4.1.1. Zufallswege

- hyperkubisches Gitter: Basisvektoren $\underline{b}_i \cdot \underline{b}_j = \delta_{ij} L^2 \quad i=1, \dots, d$

Zugabe:

$$\underline{x}_{N-1} + \underline{s} = \underline{x}_N$$

Ort nach $N-1$ Schritten $\quad \underline{s} \in \{\pm \underline{b}_1, \pm \underline{b}_2, \dots, \pm \underline{b}_d\}$
gleich wahrscheinlich



$$\implies \langle \underline{x}_N \rangle = \langle \underline{x}_{N-1} \rangle = \dots = \langle \underline{x}_0 \rangle = 0 !!$$

Maß für Entf. von \underline{x}_0 :

$$\langle \underline{x}_N^2 \rangle = \langle (\underline{x}_{N-1})^2 \rangle + 2 \underbrace{\langle \underline{s} \cdot \underline{x}_{N-1} \rangle}_0 + \underbrace{\langle \underline{s}^2 \rangle}_{L^2}$$

$\underline{s} = \pm \underline{b}_i$

$$\implies \underline{x}_0 = 0 \rightarrow \dots \rightarrow \boxed{\langle \underline{x}_N^2 \rangle = NL^2} \quad (4.1)$$

... mittleres Verschiebgs quadrat

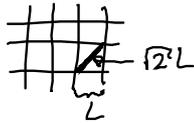
- Definiere: Δt ... Zeit für Schritt $\rightarrow N = \frac{t}{\Delta t}$

$$\boxed{\langle \underline{x}^2 \rangle = 2dDt \quad \text{mit} \quad \langle \underline{x}_i^2 \rangle = 2Dt} \quad (4.3)$$

... Diffusionsgesetz

Diffusionskonstante $\quad \boxed{D = \frac{1}{2d} \frac{L^2}{\Delta t}} \quad (4.2)$

- Um skalierung: $N \rightarrow \tilde{N} = \frac{N}{2}, \quad L \rightarrow \tilde{L} = \sqrt{2}L$
Schritte entlang der Diagonale



$$\rightarrow \langle \underline{x}_N^2 \rangle = \langle \underline{x}_{\tilde{N}}^2 \rangle = \tilde{N} \tilde{L}^2 = 2dDt$$

$$D = \frac{1}{2d} \frac{\tilde{L}^2}{\tilde{\Delta t}}, \quad \tilde{\Delta t} = 2\Delta t$$

\rightarrow Zufalls weg auf allen Stufen

- Masse $D \rightarrow \frac{L^2}{\Delta t}$... molek. Größen

$$\boxed{\text{Verteilung von Zufallsschritten} \leftrightarrow \text{Diffusionsgesetz} \leftrightarrow \text{universell}}$$